

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2001192539
PUBLICATION DATE : 17-07-01

APPLICATION DATE : 13-01-00
APPLICATION NUMBER : 2000004864

APPLICANT : JSR CORP;

INVENTOR : IWANAGA SHINICHIRO;

INT.CL. : C08L 63/00 C08K 5/13 C08K 5/17 H05K 3/46 // C08F212/14

TITLE : THERMOSETTING RESIN COMPOSITION, ITS CURED ITEM, AND CIRCUIT BOARD
INCLUDING THE CURED ITEM

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a thermosetting resin composition which can give a cured item excellent in dielectric characteristics (low permittivity) and heat resistance and also in adhesiveness and moisture resistance.

SOLUTION: This resin composition contains (A) a copolymer having (a) acenaphthylene structural units and (b) hydroxystyrene structural units, (B) a compound having at least two epoxy groups in one molecule, and (C) a curing agent. The cured item of the invention is prepared by thermally curing the resin composition. The circuit board of the invention contains the cured item as an interlayer insulation film or a flattened film.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-192539

(P2001-192539A)

(13)公開日 平成13年7月17日(2001.7.17)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テ-7コ-ド(参考)

C 08 L 63/00

C 08 L 63/00

Z 4 J 0 0 2

C 08 K 5/13

C 08 K 5/13

4 J 1 0 0

5/17

5/17

5 E 3 4 6

H 05 K 3/46

H 05 K 3/46

T

// C 08 F 212/14

C 08 F 212/14

審査請求 未請求 請求項の数8 O L (全12頁)

(21)出願番号

特願2000-4864(P2000-4864)

(71)出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社

東京都中央区築地2丁目11番24号

(22)出願日

平成12年1月13日(2000.1.13)

(72)発明者 猪俣克巳

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ
エスアール株式会社内

(72)発明者 植半勇

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ
エスアール株式会社内

(74)代理人 100081994

弁理士 鈴木俊一郎 (外3名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】熱硬化性樹脂組成物、その硬化物およびその硬化物を含む回路基板

(57)【要約】

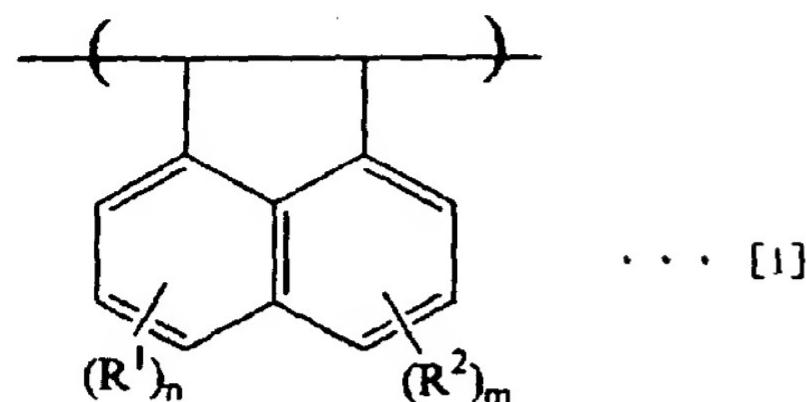
【解決手段】本発明に係る熱硬化性樹脂組成物は、アセナフチレン系構成単位(a)およびヒドロキシスチレン系構成単位(b)を含む共重合体(A)と、一分子中に少なくとも2個のエポキシ基を有する化合物(B)と、硬化剤(C)とを含有することを特徴としている。また、本発明に係る硬化物はこのような熱硬化性樹脂組成物を熱硬化してなることを特徴としている。本発明に係る回路基板は、前記硬化物を層間絶縁膜または平坦化膜として含むことを特徴としている。

【効果】本発明によれば、誘電特性(低誘電率)、耐熱性に優れるとともに、密着性、耐湿性に優れた硬化物が得られる熱硬化性樹脂組成物を得ることができる。

【特許請求の範囲】

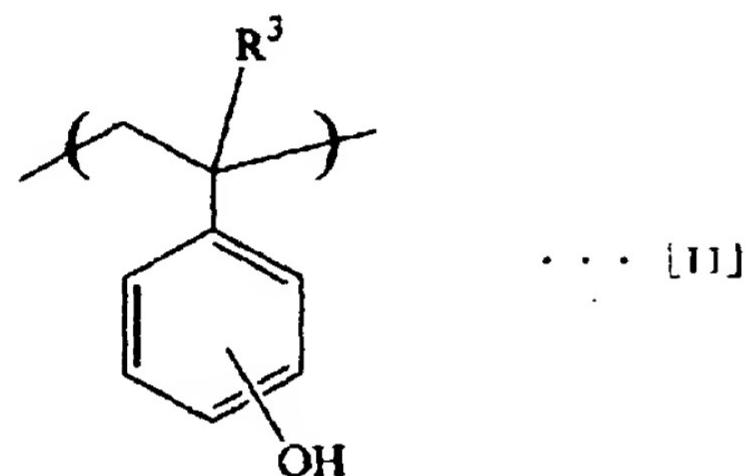
【請求項1】 (A) 下記一般式[1]の

【化1】



[式[1]中、R¹、R²は、互いに同一でも異なってもよく、それぞれ、水酸基、炭素原子数1～6のアルキル基、アルコキシ基またはハロゲン原子のいずれかを示し、n、mは、互いに独立に0～3の整数を示す。]で表されるアセナフチレン系構成単位(a)および下記一般式[11]

【化2】



[式[11]中、R³は、水素原子またはメチル基を示す。]で表されるヒドロキシスチレン系構成単位(b)を含む共重合体と、(B)一分子中に少なくとも2個のエポキシ基を有する化合物と、(C)硬化剤とを含有することを特徴とする熱硬化性樹脂組成物。

【請求項2】前記共重合体(A)に含まれる構成単位(a)と構成単位(b)との重量比 [(a)/(b)]が90/10～10/90の範囲にあることを特徴とする請求項1に記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項3】前記共重合体(A)が、さらに、少なくとも1種のエチレン性不飽和化合物系構成単位(c)を含むことを特徴とする請求項1または2に記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項4】前記共重合体(A)100重量部に対して、前記化合物(B)が10～200重量部の量で、前記硬化剤(C)が0.1～10重量部の量で含まれることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項5】前記熱硬化性樹脂組成物が、さらに、前記共重合体(A)と異なる、1分子中に2個以上のフェノール性水酸基を有する化合物(F)を含むことを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物。

【請求項6】前記熱硬化性樹脂組成物が、さらに、ゴム成分(D)を含むことを特徴とする請求項1～5のいず

れかに記載の熱硬化性樹脂組成物

【請求項7】請求項1～6のいずれかに記載の熱硬化性樹脂組成物を熱硬化してなる硬化物。

【請求項8】請求項7に記載の硬化物を層間絶縁膜または平坦化膜として含む回路基板

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、低誘電率、高耐熱性等の優れた特性を有する硬化物が得られる熱硬化性樹脂組成物に関する。また本発明は、上記のような熱硬化性樹脂組成物から得られる硬化物に関する。さらに本発明は、上記硬化物を層間絶縁膜などとして含む回路基板に関する。

【0002】

【従来の技術】電子機器、通信機などの精密機器に装着されている回路は、近年ますます高速化、高密度化および高信頼性が求められてきており、回路基板の多層化、高精度化、微細化が押し進められている。このような回路基板は、高集積化、多層化、高精度、微細化されるに伴い、多層化される傾向にあり、このような多層回路基板の層間絶縁膜あるいは平坦化膜などが必要となる。このような層間絶縁膜あるいは平坦化膜用の樹脂材料には、優れた導体間の電気絶縁性を有するとともに、高発熱に対応するため優れた耐熱性を有することが求められるようになっている。

【0003】従来、このような回路基板に用いる絶縁膜などの樹脂材料としては、ポリイミド、フェノール樹脂、エポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂が用いられている。しかしこれらの樹脂は一般に誘電率が3.5以上と高く電気特性が十分でないため、これらの材料を用いた回路基板では演算処理の高速化が困難であるという問題点があり、また、優れた誘電率を示しても、耐熱性が劣るといった問題点があり、これらの性能をバランス良く有する樹脂材料の出現が望まれていた。

【0004】そこで本発明者らは、上記問題を解決すべく鋭意研究し、アセナフチレン誘導体から誘導される構成単位と、フェノール誘導体化合物から誘導される構成単位とからなる共重合体と、エポキシ基を有する化合物と、硬化剤とからなる熱硬化性樹脂組成物を用いると、誘電特性(低誘電率)、耐熱性に優れた硬化物が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0005】また、本発明の熱硬化性樹脂組成物に、ゴム成分を含有させれば、耐衝撃性が向上するとともに、この熱硬化性樹脂組成物を熱硬化した後に、得られた硬化物を酸化剤にて粗化処理することにより、得られる硬化物の表面に微細な凹凸形状を均一に形成できることを見出した。

【0006】

【発明の目的】本発明は、上記のような従来技術に伴う問題点を解決しようとするものであって、誘電特性(低

誘電率)、耐熱性さらには密着性、耐温性に優れた硬化物を得ることができるような熱硬化性樹脂組成物を提供することを目的としている。さらに本発明は、このような熱硬化性樹脂組成物の硬化物を、層間絶縁膜などとして含む回路基板を提供することを目的としている。

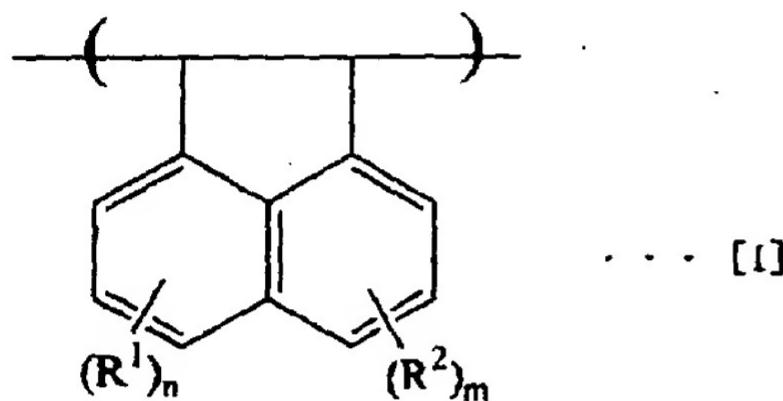
【0007】

【発明の概要】本発明に係る熱硬化性樹脂組成物は、

(A) 下記一般式 [I]

【0008】

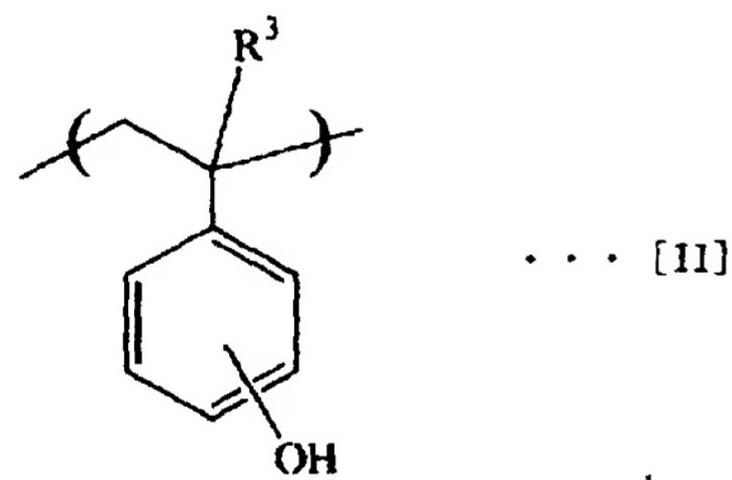
【化3】



【0009】[式[I]中、R¹、R²は、互いに同一でも異なってもよく、それぞれ、水酸基、炭素原子数1～6のアルキル基、アルコキシ基またはハロゲン原子のいずれかを示し、n、mは、互いに独立に0～3の整数を示す。]で表されるアセナフチレン系構成単位(a)および下記一般式 [II]

【0010】

【化4】



【0011】[式[II]中、R³は、水素原子またはメチル基を示す。]で表されるヒドロキシスチレン系構成単位(b)を含む共重合体と、(B)一分子中に少なくとも2個のエポキシ基を有する化合物と、(C)硬化剤とを含有することを特徴としている。

【0012】前記共重合体(A)に含まれる構成単位(a)と構成単位(b)との重量比：(a)：(b)は、90/10～10/90の範囲にあることが好ましい。また、前記共重合体(A)は、さらに、少なくとも1種のエチレン性不飽和化合物から導かれる繰り返し単位(c)を含んでもよい。前記共重合体(A)100重量部に対して、前記化合物(B)は10～200重量部の量で、前記硬化剤(C)は0.1～10重量部の量で含まれることが好ましい。

【0013】また、本発明に係る熱硬化性樹脂組成物は、さらに、前記共重合体(A)と異なる、1分子中に2個以上のフェノール基を有する化合物(F)を含んで

いてもよい。さらに、本発明に係る熱硬化性樹脂組成物は、さらに、ゴム成分(D)を含んでもよい。

【0014】本発明に係る硬化物は、前記の熱硬化性樹脂組成物を熱硬化してなることを特徴としている。本発明に係る回路基板は、前記熱硬化性樹脂組成物からなる硬化物を層間絶縁膜または保護膜として含むことを特徴としている。

【0015】

【発明の具体的説明】以下、本発明に係る熱硬化性樹脂組成物、その硬化物および硬化物付き基板について具体的に説明する。

〔熱硬化性樹脂組成物〕

本発明における熱硬化性樹脂組成物は、アセナフチレン系構成単位(a)およびヒドロキシスチレン系構成単位(b)を含む共重合体(A)と、一分子中に少なくとも2個のエポキシ基を有する化合物(B)と、硬化剤(C)とを含有している。また、本発明に係る熱硬化性樹脂組成物は、必要に応じ、ゴム成分(D)、有機溶剤(E)、フェノール化合物(F)、その他添加剤(G)などを含有していてもよい。

【0016】まず、この共重合体(A)について具体的に説明する。

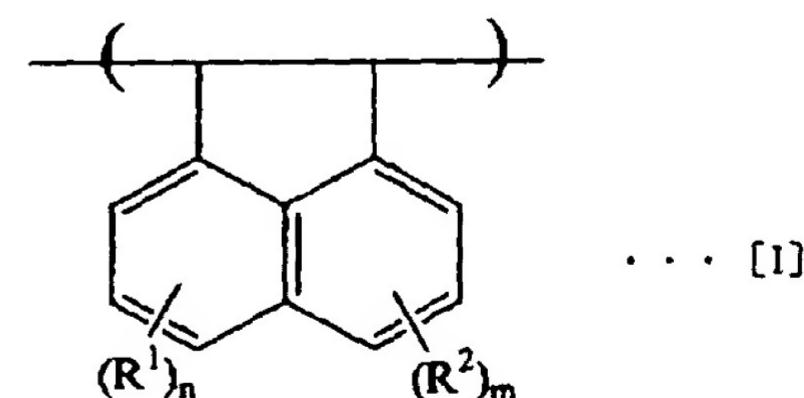
〔共重合体(A)〕この共重合体(A)は、下記一般式[I]で表されるアセナフチレン系構成単位(a)と、下記一般式[II]で表されるヒドロキシスチレン系構成単位(b)とを含み、必要に応じ、さらに、該構成単位(a)および(b)と異なるエチレン性不飽和化合物系構成単位(c)を含んでもよい。

【0017】以下、この共重合体(A)を構成する各構成単位(a)および(b)について説明するとともに、(c)についても順次説明する。

〔アセナフチレン系構成単位(a)〕アセナフチレン系構成単位(a)は、下記一般式[I]で表される。

【0018】

【化5】



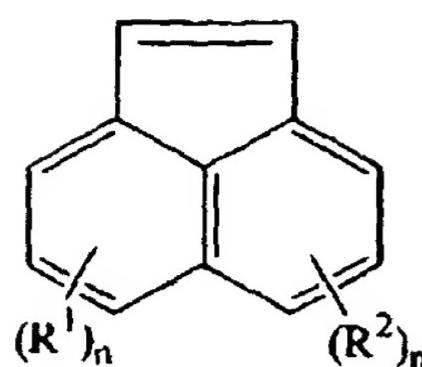
【0019】式[I]中、R¹、R²は、互いに同一でも異なってもよく、それぞれ、水酸基、炭素原子数1～6のアルキル基、アルコキシ基またはハロゲン原子のいずれかを示し、n、mは、互いに独立に0～3の整数を示す。]

このようなアセナフチレン系構成単位(a)を誘導するアセナフチレン系化合物は、下記一般式[I-a]で表される。

{0020}

〔化6〕

式 [I-a] :



• • • 118

【0021】式[II-a]中、R¹、R²、m、nは、上記式[I]中の、R¹、R²、m、nと同様のものであつて、互いに同一でも異なつてもよく、それぞれ、水酸基、炭素原子数1～6のアルキル基、アルコキシ基またはハロゲン原子のいずれかを示し、n、mは、互いに独立に0～3の整数を示す。このような炭素原子数1～6のアルキル基としては、具体的には、メチル基、エチル基、n-ブロピル基、イソブロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、イソブチル基、n-ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、n-ヘキシル基、イソヘキシル基、3-メチルペンチル基、2,2-ジメチルブチル基、2,3-ジメチルブチル基などが挙げられる。アルキル基としてはこのうち、メチル基が好ましい。

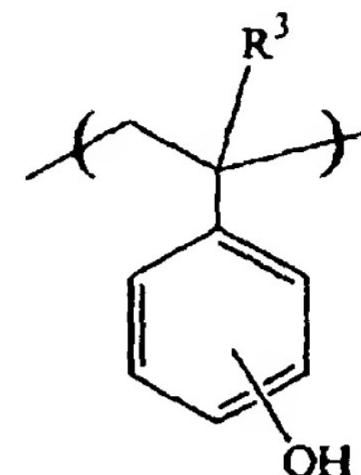
【0022】アルコキシ基としては、具体的には、メトキシ基、エトキシ基、ボロボキシ基、ブトキシ基などが挙げられ、このうち、メトキシ基が好ましい。ハロゲン原子としては、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、フッ素原子が挙げられ、このうち、フッ素原子が好ましい。このような、アセナフチレン系化合物としては、具体的には、アセナフチレン、3-ヒドロキシアセナフチレン、4-ヒドロキシアセナフチレン、5-ヒドロキシアセナフチレン、5、6-ジヒドロキシアセナフチレンなどのヒドロキシアセナフチレン化合物、3-メチルアセナフチレン、3-エチルアセナフチレン、3-プロピルアセナフチレン、4-ヒドロキシアセナフチレン、4-メチルアセナフチレン、4-エチルアセナフチレン、4-プロピルアセナフチレン、5-ヒドロキシアセナフチレン、5-メチルアセナフチレン、5-エチルアセナフチレン、5-プロピルアセナフチレン、3、8-ジメチルアセナフチレン、5、6-ジメチルアセナフチレン化合物などのアルキルアセナフチレン化合物、3-メトキシアセナフチレン、3-エトキシアセナフチレン、3-ブトキシアセナフチレン、4-メトキシアセナフチレン、4-エトキシアセナフチレン、5-メトキシアセナフチレン、5-エトキシアセナフチレン、5-ブトキシアセナフチレンなどのアルコキシアセナフチレン化合物、3-クロロアセナフチレン、3-プロモアセナフチレン、4-クロロアセナフチレン、4-ブロモアセナフチレン、5-クロロアセナフチレン、5-ブロモアセナフチレンなどのハロゲン化アセナフチレン化合物などが挙げられる。

【0023】このようなアセナフチレン化合物のうちでは、特に、アセナフチレンが好ましく用いられる。

〔ヒドロキシスチレン系構成単位（b）〕ヒドロキシスチレン系構成単位（b）は、下記一般式（1）で表される。

(0024)

〔化7〕



• • • [11]

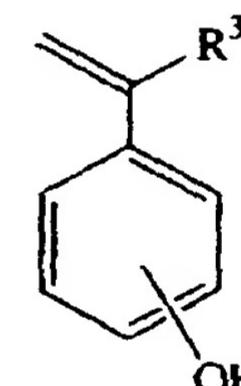
【0025】[式(1)]中、R³は、水素原子またはメチル基を示す。】

このようなヒドロキシスチレン系構成単位(1b)を誘導するヒドロキシスチレン系化合物は、下記一般式[11-b]で表される。

〔〇〇二六〕

1185

式 [II-b] :



• • • [II-b]

【0027】[式(2)中、R²は、水素原子またはメチル基を示す。]

このようなヒドロキシスチレン系化合物としては、具体的には、バラヒドロキシスチレン、メタヒドロキシスチレン、オルトヒドロキシスチレン、バラヒドロキシ- α -メチルスチレン、メタヒドロキシ- α -スチレン、オルトヒドロキシ- α -メチルスチレンなどが挙げられ、このうち、バラヒドロキシスチレン、バラヒドロキシ- α -メチルスチレンが好ましく用いられる。

【0028】このようなヒドロキシスチレン系化合物は、そのヒドロキシル基を保護して共重合させることもでき、保護基としては、たとえば、tert-ブチル基、アセトキシ基、tert-ブトキシカルボニル基などが好ましく用いられる。このような保護基は、共重合体を得た後、公知の方法、たとえば酸と接触させることによって脱保護すればよい。

[エチレン性不飽和化合物系構成単位(c)] 本発明に係る共重合体(A)は、必要に応じ、構成単位(a)および(b)と異なる構成単位(c)を含有していてよい。

【0029】このような構成単位(c)としては、構成単位(a)および(b)と異なる構成単位であれば特に限定されない。このような構成単位(c)を誘導しうるモノマーとしては、たとえば1種または2種以上の官能基を有するラジカル重合性のモノマーであればよく、たとえば、エチレン性不飽和結合を1つまたは2つ以上有する不飽和化合物が挙げられる。このようなエチレン性不飽和化合物としては、具体的には、ビニルシクロベンテン、ビニルシクロヘキサン、ステレン、メチルスチレン、 α -メチルスチレン、ジビニルベンゼン、p-クロロスチレンなどのビニル系化合物、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸トリシクロデカニル、イソボロニルなどの(メタ)アクリル酸アルキルエステル、(メタ)アクリル酸グリジル、(メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリル酸アミノメチル、(メタ)アクリル酸N-メチルアミノメチル、(メタ)アクリル酸N,N-ジメチルアミノメチルなどのメタクリル酸アミノアルキル、酢酸ビニルなどのビニルエステル類、などが挙げられる。

【0030】本発明においては、上記のうち、ステレン、 α -メチルスチレン、ジビニルベンゼン、アクリル酸トリシクロデカニル、アクリル酸イソボロニルなどが好ましく用いられる。これらのエチレン性不飽和化合物のうち、2以上の中間基を有する不飽和化合物を用いると、得られる共重合体(A)の分子量をより高めることが可能となることがある。

【0031】本発明においては、このようなエチレン性不飽和化合物は、1種または2種以上組み合わせて用いることができる。

【共重合体(A)】前記共重合体(A)には、前記構成単位(a)と構成単位(b)とが、重量比 [(a)+(b)] で、好ましくは90/10~10/90の範囲で、より好ましくは80/20~20/80の範囲で含有されていることが、該共重合体(A)を配合した熱硬化性樹脂組成物の硬化物の低誘電率および耐熱性の向上の観点から望ましい。

【0032】また、エチレン性不飽和化合物から導かれる構成単位(c)が共重合体(A)に含まれる場合は、前記共重合体(A)には、構成単位(c)が、構成単位(a)、構成単位(b)および構成単位(c)との重量比 [(a+b)+(c)] で、好ましくは99/1~60/40の範囲で、より好ましくは90/10~70/30の範囲で含まれていることが、該共重合体(A)を配合した熱硬化性樹脂組成物の硬化物の低誘電率および耐熱性のさらなる向上の観点から望ましい。

【0033】このような共重合体(A)の分子量は特に限定されないが、ゲルバーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定した重量平均分子量(以下「Mw」)

ともいう。)は、たとえば20万以下、好ましくは50~100万であることが望ましい。Mwがこのような範囲にあると、該共重合体(A)を配合した熱硬化性樹脂組成物の粘度が高くなり過ぎず、他成分との相溶性の観点から好ましく、また、該組成物を使用する際の作業性の観点からも望ましい。なお、このような重量平均分子量とするために、共重合体(A)の重合時に、tert-ブチルデシルメルカプタン、 α -メチルスチレンダイマー、テルビノーレンなどの分子量調整剤を用いることができる。

【0034】このような共重合体(A)を得るには、上記式[I-a]で表されるアセナフチレン系化合物と、上記式[II-b]で表されるヒドロキシスチレン系化合物と、必要に応じ、前記構成単位(c)を誘導しうるエチレン性不飽和化合物をたとえばラジカル開始剤の存在下に、溶液重合、乳化重合、塊状重合、懸濁重合等の各種方法によって、ランダム重合などにより重合させればよい。

【0035】本発明においては、重合方法は特に限定されないが、反応の行い易さなどの観点から適当な溶媒中で行うことが好ましく、上記各種重合方法のうちでは、溶液重合法や乳化重合法が望ましい。重合に用いる溶媒としては、共重合体(A)の原料となる、上記式[I-a]で表されるアセナフチレン系化合物と、上記式[II-b]で表されるヒドロキシスチレン系化合物と、前記構成単位(c)を誘導しうるエチレン性不飽和化合物および得られる共重合体(A)に対して不活性であり、かつそれらを溶解しうるものであれば特に限定されない。このような溶媒としては、具体的には、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の環状エーテル類；エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジアロピレングリコールモノメチルエーテルなどの多価アルコールのアルキルエーテル類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルアミルケトン等のケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、乳酸エチルなどのエステル類などが挙げられる。

【0036】これらのうち、環状エーテル類、多価アルコールのアルキルエステル類、エステル類、ケトン類が好ましい。これらの溶媒は単独で、あるいは混合して使用してもよい。ラジカル重合開始剤としては、通常のラジカル重合開始剤が使用でき、たとえば、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス-(2,4-ジメチルバレオニトリル)、2,2'-アゾビス-

(1-メトキシ-2,4-ジメチルバレノニトリル) 等のアゾ化合物；ベンザイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、ノーブルペルオキシビラート、1,1'-ビス-(ノーブルペルオキシ)シクロヘキサン等の有機過酸化物および過酸化水素などが挙げられる。過酸化物をラジカル重合開始剤に使用する場合、還元剤を組み合わせてレドックス型の開始剤としてもよい。

【0037】このような重合反応における重合温度は、通常、30~200°C、好ましくは50~150°Cであることが望ましい。また、重合時間は、通常、0.5~100時間、好ましくは1~40時間であることが望ましい。

＜分子中に2個以上のエポキシ基を有する化合物(B)＞本発明に係る熱硬化性樹脂組成物を構成する、分子中に少なくとも2個のエポキシ基を有する化合物(B)(以下「エポキシ系化合物(B)」)ということがある。)としては、分子中に少なくとも2個のエポキシ基があれば特に限定されず、このような化合物としては、たとえば、エポキシ樹脂、ジグリシジルアクリレート化合物などが挙げられる。

【0038】このうち、本発明においては、耐熱性の向上の観点からは、エポキシ樹脂を用いることが好ましい。このようなエポキシ樹脂としては、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、トリフェノール型エポキシ樹脂、テトラフェノール型エポキシ樹脂、フェノール-キシリレン型エポキシ樹脂、ナフトール-キシリレン型エポキシ樹脂、ビスフェノール型エポキシ樹脂、フェノール-ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂などが挙げられる。

【0039】このようなエポキシ系化合物(B)は、一種または二種以上組み合わせて用いられる。本発明に係る熱硬化性樹脂組成物においては、このようなエポキシ系化合物(B)は、前記共重合体(A)100重量部に対して、好ましくは10~200重量部の量で、より好ましくは20~150重量部の量で、特に好ましくは30~100重量部の量で用いられることが望ましい。化合物(B)が熱硬化性樹脂組成物にこのような量で含有されると、該組成物から得られる硬化物の誘電特性と耐熱性のバランスに優れるとともに、接着性にも優れた硬化物を得ることができる。

【0040】本発明に係る熱硬化性樹脂組成物を得る際、前記共重合体(A)と、前記エポキシ系化合物(B)とを、プレリアクトさせておくこともできる。プレリアクトすることにより、共重合体(A)とエポキシ系化合物(B)との間の相分離を有效地に防止して、高い硬度の硬化物を得ることができるとともに、得られる硬化物の耐溶剤性や耐薬品性などを向上させることもできる。

【0041】前記共重合体(A)と、前記エポキシ系化

合物(B)とのフレリアクト条件は特に制限されないが、たとえば、共重合体(A)と、エポキシ系化合物(B)とのフレリアクトの際のモル比を100:1~3:1の範囲とすることが好ましい。この場合、前記エポキシ系化合物(B)の最終的な添加量は、前記のエポキシ系化合物の好ましい添加量となるように、プレリアクトに使用したエポキシ系化合物(B)の量を含めて調整することが好ましい。

【0042】**硬化剤(C)** 本発明に係る硬化剤(C)は、エポキシ基とフェノール性水酸基を反応させる触媒であれば特に限定されないが、たとえば、アミン類、ジシアンジアミド、2塩基酸ジヒドラジド、イミダゾール類、グアニジン類、有機ボラン、有機ホスフィン、およびこれらの塩等が挙げられ、具体的には2-エチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、トリフェニルホスフィンなどが挙げられる。

【0043】これらの硬化剤(C)は、一種単独または二種以上を組み合わせて用いることができる。本発明に係る熱硬化性樹脂組成物においては、このような硬化剤(C)は、前記共重合体(A)100重量部に対して、好ましくは0.1~10重量部の量で、より好ましくは1~10重量部の量で、特に好ましくは1~5重量部の量で用いられることが望ましい。

【0044】硬化剤の使用量が0.1重量部未満となると、熱硬化性樹脂組成物の硬化性が著しく低下することがあり、一方、硬化剤の使用量が10重量部を超えると、硬化反応を反応性を制御することが困難となることがある。

＜ゴム成分(D)＞本発明に係る熱硬化性樹脂組成物は、必要に応じ、ゴム成分(D)を含有していてもよい。

【0045】ゴム成分(D)としては、ポリブタジエンゴム、ウレタン変性ポリブタジエンゴム、エポキシ変性ポリブタジエンゴム、アクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴム(NBR)、カルボキシル基含有ブタジエンゴム、カルボキシル基含有アクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴム、カルボキシル基含有部分架橋アクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴム粒子などが挙げられる。これらのゴム成分(D)は、一種単独または二種以上を組み合わせて用いることができる。このようなゴム成分のうち、カルボキシル基含有ブタジエンゴム、カルボキシル基含有アクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴム、カルボキシル基含有部分架橋アクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴム粒子が好ましく用いられる。あらかじめエポキシ系化合物(B)が有するエポキシ基に対してブレリアクトさせ、相分離を有效地に防止できるためである。

【0046】このようなゴム成分(D)を使用する場

合、使用量は特に制限されないが、共重合体(A)およびエポキシ系化合物(B)との総量100重量部に対し、ゴム成分(D)を1~30重量部の量で、より好ましくは1~15重量部の量で、特に好ましくは2~10重量部の量で用いることが望ましい。このようなゴム成分(D)を添加する場合、熱硬化性樹脂組成物の硬化後に、酸化剤による表面粗化処理を行うことにより、硬化物の表面に0.1~3μm程度のゴム成分に由来する微細な凹凸を均一に形成させることができ、このような微細な凹凸形状が均一に形成されると、硬化物と配線パターンなどとの密着力を精度良く向上させることができる。また、得られる硬化物の柔軟性や韌性を向上させることもできる。

【0047】表面粗化処理に使用する前記酸化剤の種類は、得られる熱硬化性樹脂組成物の特性に悪影響を及ぼさなければ特に限定されず、このような酸化剤としては、たとえば、過マンガン酸塩、重クロム酸塩、オゾン、過酸化水素、硝酸、硫酸、塩酸などが挙げられる。

【有機溶剤(E)】本発明に係る熱硬化性樹脂組成物には、必要に応じ、有機溶剤(E)が含有されていてよい。有機溶媒(E)は、熱硬化性樹脂組成物の取り扱い性を向上させ、あるいは、粘度や保存安定性を調節することができれば特に限定されず、既存の各種の有機溶剤を用いることができる。

【0048】このような有機溶媒(E)としては、具体的には、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテートなどのエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテルなどのプロピレングリコールモノアルキルエーテル類；プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジプロピルエーテル、プロピレングリコールジブチルエーテルなどのプロピレングリコールジアルキルエーテル類；プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテートなどのプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ類、ブチルカルビトールなどのカルビトール類；乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸n-プロピル、乳酸イソプロピルなどの乳酸エステル類；酢酸エチル、酢酸n-ブチル、酢酸イソブチル、酢酸n-アミル、酢酸イソアミル、プロピオン酸イソプロピル、プロピオン酸n-ブチル、プロピオン酸イソブチルなどの脂肪族カルボン酸エステル類；3-メトキシプロピオン酸

メチル、3-メトキシフロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシフロピオン酸エチル、ビルピン酸メチル、ビルピン酸エチルなどの他のエステル類；トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類；2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、シクロヘキサンなどのケトン類；N-ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルビロリドンなどのアミド類；ア-ブチロラクタンなどのラクトン類などを挙げることができる。

【0049】これらの有機溶媒は、一種単独であるいは二種以上を混合して使用することができる。このような有機溶剤(E)を使用する場合の使用量は、特に制限されないが、熱硬化性樹脂組成物の有機溶剤以外の固体分100重量部に対し、有機溶剤(E)が10~1,000重量部の量で、より好ましくは50~200の量で含まれることが望ましい。

【0050】【フェノール化合物(F)】本発明に係る熱硬化性樹脂組成物は、必要に応じ、前記共重合体(A)と異なる、1分子中に2個以上のフェノール性水酸基を有する化合物(以下「フェノール化合物」ともいう。)(F)を含有していてよい。このようなフェノール化合物(F)としては、ポリヨーヒドロキシスチレン、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボラック樹脂、4,4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4,2',4'-ベンタヒドロキシベンゾフェノン、トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1,3-ビス[1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼン、1,4-ビス[1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼン、4,6-ビス[1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル]-1,3-ジヒドロキシベンゼン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-[4-(1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル)フェニル]エタン、1,1,2,2-テトラ(4-ヒドロキシフェニル)エタンなどが挙げられる。

【0051】このようなフェノール化合物(F)を使用する場合、前記共重合体(A)100重量部に対して、フェノール化合物(F)を好ましくは10~100重量部、より好ましくは20~80重量部の量で用いることが望ましい。このようなフェノール化合物を用いることにより、熱硬化性樹脂組成物の各種基材に対する接着性、熱硬化後のガラス転移点等を調整することが容易となる。

【0052】【その他添加剤(G)】熱硬化性樹脂組成物中には、所望により、その他添加剤(G)を添加する

ことができる。このようなその他添加剤（(1)）としては、具体的には、高分子添加剤、反応性希釈剤、ラジカル性光重合開始剤、光増感剤、重合禁止剤、重合開始助剤、レベリング剤、濡れ性改良剤、界面活性剤、可塑剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、帶電防止剤、無機充填剤、防カビ剤、調湿剤、染料溶解剤、緩衝溶液、キレート剤、難燃剤などが挙げられる。

【0053】これらの添加剤は、一種単独でまたは二種以上を組合せて用いることができる。

・熱硬化性樹脂組成物の製造>本発明に係る熱硬化性樹脂組成物は、前記共重合体（A）、エポキシ系化合物（B）、硬化剤（C）および、必要に応じ、その他の成分を混合することによって製造することができる。本発明に係る熱硬化性樹脂組成物の製造方法としては、従来より公知の方法を適宜使用することができ、各成分を一度に、あるいは任意の順序で加えて攪拌・混合・分散すればよい。

【0054】このようにして得られる本発明に係る熱硬化性樹脂組成物の粘度は、用いられる共重合体(A)、エポキシ系化合物(B)などの種類、該樹脂組成物の用途などによって異なり一概に決定されないが、熱硬化性樹脂組成物の取り扱い性、保存安定性、均一な塗膜形成性などの観点を考慮すると、通常、25°Cにおいて10～20,000 c p s、好ましくは100～8,000 c p s、さらに好ましくは1,000～5,000 c p sであることが望ましい。

【0055】[硬化物] 本発明に係る熱硬化性樹脂組成物は、アセナフチレン系化合物から導かれる構成単位(a)と、ヒドロキシスチレン系化合物から導かれる構成単位(b)とを含む共重合体(A)、エポキシ系化合物(B)と硬化剤(C)とを含むことから、その硬化物は、誘電特性(低誘電性)、耐熱性さらには密着性、耐湿性に優れている。

【0056】したがって、本発明の熱硬化性樹脂組成物は、特に、半導体素子の多層回路基板の層間絶縁膜あるいは平坦化膜、各種の電気機器や電子部品等の保護膜あるいは電気絶縁膜、コンデンサフィルムなどに極めて好適に用いることができる。また、半導体封止材料、アンダーフィル用材料あるいは液晶封止用材料などとしても好適に使用することができる。

【0057】本発明の熱硬化性樹脂組成物は、あらかじめ離型処理した適当な基体に塗布して、熱硬化性薄膜を成形し、該薄膜を硬化前に基体から強制的に剥離することによって、熱硬化性フィルムを得ることができ、得られた熱硬化性フィルムは、電気機器や電子部品等の耐熱性接着フィルムなどとして用いることができる。また、前記基体から強制的に剥離された熱硬化性薄膜を硬化させるか、またはあらかじめ離型処理した適当な基体上に形成した熱硬化性薄膜を加熱、硬化させたのち得られた硬化薄膜を基体から強制的に剥離することによって、硬

化フィルムを得ることもできる

【0058】さらに、本発明の熱硬化性樹脂組成物の溶液をガラスクロス等の適当な布帛に含浸させたのち乾燥したプリフレグ、あるいは無溶媒の該樹脂組成物をガラスクロスなどの適当な布帛に含浸させたプリプレグは、銅張り積層板などの積層材などとして用いることもできる。また、本発明の熱硬化性樹脂組成物は、例えば、粉末、ペレット等の形態で、熱硬化性成形材料として用いされることもできる。

【0059】本発明の熱硬化性樹脂組成物から熱硬化性フィルムあるいは硬化フィルムを形成させる際に使用される前記基体は、特に限定されるものではなく、例えば、鉄、ニッケル、ステンレス、チタン、アルミニウム、銅、各種合金等の金属；鎧化ケイ素、炭化ケイ素、サイアロン、窒化アルミニウム、窒化ほう素、炭化ほう素、酸化ジルコニア、酸化チタン、アルミナ、シリカや、これらの混合物等のセラミック；Si、Ge、SiC、SiGe、GaAs等の半導体；ガラス、陶磁器等の窯業材料；芳香族ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリイミド、全芳香族ポリエステル等の耐熱性樹脂等を挙げることができる。前記基体には、所望により、予め離型処理を施しておくことができ、また、シランカップリング剤、チタンカップリング剤等による薬品処理や、プラズマ処理、イオンプレーティング、スパッタリング、気相反応法、真空蒸着の如き適宜の前処理を施すこともできる。

【0060】本発明に係る熱硬化性樹脂組成物を前記基体に塗布する際には、公知の塗布方法が使用できる。塗布方法としては、たとえば、ディッピング法、スプレー法、バーコート法、ロールコート法、スピンドルコート法、カーテンコート法、グラビア印刷法、シルクスクリーン法、またはインクジェット法などの塗布方法を用いることができる。

【0061】また、塗布の厚さは、塗布手段、組成物溶液の固形分濃度や粘度を調節することにより、適宜制御することができる。本発明に係る熱硬化性樹脂組成物の硬化条件は特に制限されないが、硬化物の用途に応じて、たとえば、80～200℃の温度で、10分～48時間程度加熱し、組成物を硬化させることができる。

【0062】より短時間で加熱硬化させるため、たとえば、好ましくは130～200°Cの温度で、10分～12時間程度加熱し、組成物を硬化させることもできる。また、硬化を二段階で行うこともでき、たとえば、第一段階では、80～130°Cの温度で、10分～18時間程度加熱して半硬化状態とし、さらに、130～200°Cの温度で、10分～12時間程度加熱して硬化させることもできる。

【0063】このような硬化には、加熱設備として一般的なオープンや、赤外線炉などを使用することができる。

【0064】

【発明の効果】本発明に係る熱硬化性樹脂組成物は、アセナフチレン系骨格とフェノール系骨格とを有する共重合体と、エポキシ系化合物と、硬化剤とを含み、該熱硬化性樹脂組成物を加熱硬化して得られる硬化物は、誘電特性（低誘電率）に優れ、高いガラス転移温度を有するなど耐熱性にも優れるとともに、密着性、耐湿性にも優れている。したがって、たとえば、多層回路基板における層間絶縁膜などに用いた場合、優れた電気絶縁性が得られるとともに、高周波損失を低下させることができる。

【0065】さらに、本発明に係る熱硬化性樹脂組成物によれば、ゴム成分を添加した場合、該ゴム成分を均一に混合することができ、熱硬化性樹脂組成物中のエポキシ系化合物等と十分に混合あるいは反応させることができ。したがって、熱硬化後に、酸化剤を用いてゴム成分を表面粗化処理することにより、微細な凹凸形状を硬化物の表面に均一に形成させることができる。このため、配線パターンなどとの密着力を精度良く、向上させることができる。

【0066】

【実施例】以下、本発明について実施例によりさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。なお、以下の合成例、実施例、比較例において、「部」および「%」は、特に断らない限り重量部および重量%の意味で用いる。

【0067】

【合成例1】(共重合体A-1) p-ヒドロキシスチレン20重量%、p-エチルフェノール6.5重量%および不純物として含有するその他の成分1.5重量%。(内訳：水1.0重量%、p-クレゾール4重量%、フェノール1重量%)の混合物150gを、アセナフチレン20gおよびジオキサン50gと混合して均一溶液とした。

【0068】この溶液を窒素で30分間バーリングした後、2.2-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレオニトリル)1.9gを添加し、バーリングを継続しつつ、反応温度80°Cで7時間重合反応を行い、次いで、反応温度95°Cで1時間重合反応を行った。重合反応終了後、反応溶液を多量のヘキサンと混合し、生成した共重合体を凝固させた。次いで、得られた共重合体をジオキサンに再溶解させた後、再度ヘキサンにより、凝固させる操作を数回繰り返して、未反応单量体を除去し、50°Cの減圧下で乾燥して、白色の共重合体を得た。

【0069】得られた共重合体は、Mwが7,000であり、¹³C-NMR測定の結果、p-ヒドロキシスチレンとアセナフチレンから導かれる構成単位の共重合体における重量比は6.2:3.8であった。

【0070】

【合成例2】(共重合体A-2) p-アセトキシスチレン40g、スチレン10g、アセナフチレン10gをジ

オキサン50gと混合して均一溶液とした。この溶液を窒素で30分間バーリングした後、2.2-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレオニトリル)1.9gを添加し、バーリングを継続しつつ、反応温度70°Cで7時間重合反応を行い、次いで、反応温度95°Cで1時間重合反応を行った。重合反応終了後、反応溶液を多量のヘキサンと混合し、生成した共重合体を凝固させた。次いで、得られた共重合体をジオキサンに再溶解させた後、再度ヘキサンにより、凝固させる操作を数回繰り返して、未反応单量体を除去し、50°Cの減圧下で乾燥して、白色の共重合体を得た。ついで共重合体を再度ジオキサン100gに溶解し、トリエチルアミン20gおよび蒸留水10gを加え80°Cで6時間加水分解を行った。溶液に酢酸エチル100gを加え、ついで3%塩酸水溶液500gを加え、よく搅拌した後静置し、水層を除去した。この後、水層が中性になるまで水洗を繰り返した。次いで多量のヘキサン中で凝固を行い、真空乾燥して白色の粉末を得た。

【0071】得られた共重合体は、Mwが9,000であり、¹³C-NMR測定の結果、p-ヒドロキシスチレンとスチレンとアセナフチレンから導かれる構成単位の共重合における重量比は6.1:2.1:1.8であった。

【0072】

【合成例3】(共重合体A-3) p-t-ブトキシスチレン40gおよびジビニルベンゼン3gおよびアセナフチレン22gをジオキサン50gと混合して均一溶液とした。この溶液を窒素で30分間バーリングした後、2.2-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレオニトリル)1.9gを添加し、バーリングを継続しつつ、反応温度70°Cで7時間重合反応を行い、次いで反応温度95°Cで1時間重合反応を行った。重合終了後、反応溶液を多量のヘキサンと混合して、生成した共重合体を凝固させた。次いで、共重合体をジオキサンに再溶解した後、再度ヘキサンにより、凝固させる操作を数回繰り返して、未反応单量体を除去し、50°Cの減圧下で乾燥して、白色の共重合体を得た。ついで共重合体を再度ジオキサン100gに溶解し、20%塩酸水溶液20gを加え80°Cで6時間加水分解を行った。溶液に酢酸エチル100gを加え、ついで蒸留水200gを加えてよく振り交ぜた後静置し、水層を除去した。この後、水層が中性になるまで水洗を繰り返した。次いで多量のヘキサン中で凝固を行い、真空乾燥して白色の粉末を得た。

【0073】得られた共重合体は、Mwが33,000であり、¹³C-NMR測定の結果、p-ヒドロキシスチレンとジビニルベンゼンとアセナフチレンから導かれる構成単位の共重合における重量比は5.4:3:4.3であった。

【0074】

【合成例4】(共重合体A-4) p-t-ブトキシスチレン30g、スチレン12g、ジビニルベンゼン3gおよ

びアセナフチレン 1.5 g をジオキサン 50 g と混合して均一溶液とした。この溶液を窒素で 30 分間バブリングした後、2,2-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレノニトリル) 1.9 g を添加し、バブリングを継続しつつ、反応温度 70°C で 7 時間重合反応を行い、ついで反応温度 95°C で 1 時間重合反応を行った。重合反応終了後、反応溶液を多量のヘキサンと混合して、生成した共重合体を凝固させた。次いで、共重合体をジオキサンに再溶解した後、再度ヘキサンにより、凝固させる操作を数回繰り返して、未反応单量体を除去し、50°C の減圧下で乾燥して、白色の共重合体を得た。ついで共重合体を再度ジオキサン 100 g に溶解し、20% 塩酸水溶液 20 g を加え 80°C で 6 時間加水分解を行った。溶液に酢酸エチル 100 g を加え、ついで蒸留水 200 g を加えてよく振り交ぜた後静置し、水層を除去した。この後、水層が中性になるまで水洗を繰り返した。次いで多量のヘキサン中で凝固を行い、真空乾燥して白色の粉末を得た。

【0075】得られた共重合体は、Mw が 41,000 であり、¹³C-NMR 測定の結果、p-ヒドロキシスチレンとスチレンとジビニルベンゼンとアセナフチレンから導かれる構成単位の共重合体における重量比は 41 : 30 : 3 : 26 であった。

【0076】

【合成例 5】(共重合体 A-5) p-ヒドロキシスチレン 4.0 g、トリクロロデカニルアクリレート 1.0 g およびアセナフチレン 2.2 g をジオキサン 50 g と混合して均一溶液とした。この溶液を窒素で 30 分間バブリングした後、2,2-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレノニトリル) 1.9 g を添加し、バブリングを継続しつつ、反応温度 70°C で 7 時間重合反応を行い、ついで反応温度 95°C で 1 時間重合反応を行った。重合反応終了後、反応溶液を多量のヘキサンと混合して、生成した共重合体を凝固させた。次いで、共重合体をジオキサンに再溶解した後、再度ヘキサンにより、凝固させる操作を数回繰り返して、未反応单量体を除去し、50°C の減圧下で乾燥して、白色の共重合体を得た。ついで共重合体を再度ジオキサン 100 g に溶解し、20% 塩酸水溶液 20 g を加え 60°C で 8 時間加水分解を行った。溶液に酢酸エチル 100 g を加え、ついで蒸留水 200 g を加えてよく振り交ぜた後静置し、水層を除去した。この後、水層が中性になるまで水洗を繰り返した。次いで多量のヘキサン中で凝固を行い、真空乾燥して白色の粉末を得た。

【0077】得られた共重合体は、Mw が 11,000 であり、¹³C-NMR 測定の結果、p-ヒドロキシスチレンとトリクロロデカニルアクリレートとアセナフチレンから導かれる構成単位の共重合体における重量比は 54 : 3 : 43 であった。

【0078】

【実施例 1】合成例 1 で得られた共重合体 A-1 を 1.0 0 重量部と、o-クレゾールノボラック樹脂型エポキシ樹脂(日本化薬(株)製、商品名 EOCN-101S、「樹脂 1」と略記する) 4.0 重量部と、2-エチルイミダゾール(「IMZ」と略記する) 5 重量部とを、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 1.5 0 重量部に溶解させた。得られた溶液を SUS 基板に乾燥後の厚さが、2.0 μm になるように均一に塗布した後、オープンを用いて、80°C で 30 分間加熱し、さらに 150°C で、3 時間加熱して、透明な硬化膜を得た。得られた硬化膜につき、JIS C 6481 に準拠して、絶縁抵抗、誘電率、誘電正接をそれぞれ測定した。また、硬化膜のガラス転移温度(Tg) は DMA 法により、厚み 5.0 μm の 3 mm × 30 mm の試験片を用いて、加振振幅 5.0 μm、昇温速度 3.0°C/min、周波数 11 Hz で測定した。得られた結果を表 2 に示す。

【0079】

【実施例 2】実施例 1において、o-クレゾールノボラック樹脂型エポキシ樹脂(樹脂 1) 4.0 重量部の代わりに、ジシクロベンタジエン・フェノール縮合物のエポキシ樹脂(日本化薬(株)製、商品名 ND-100L、「樹脂 2」と略記する) 5.0 重量部を用いた以外は、実施例 1 と同様にして、透明な硬化膜を調製した。得られた硬化膜の特性は実施例 1 と同様に、JIS C 6481 に準拠して、絶縁抵抗、誘電率、誘電正接および DMA 法によりガラス転移温度をそれぞれ測定した。得られた結果を表 2 に示す。

【0080】

【実施例 3~9】表 1 に示した組成物の硬化膜を実施例 1 と同様にして調製し、得られた硬化膜について、実施例 1 と同様に、JIS C 6481 に準拠して、絶縁抵抗、誘電率、誘電正接および DMA 法によりガラス転移温度をそれぞれ測定した。得られた結果を表 2 に示す。

【0081】

【実施例 10】合成例 3 で得られた共重合体 A-3 を 8.0 重量部と、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン(「F1」と略記する)を 2.0 重量部と、ジシクロベンタジエン・フェノール縮合物のエポキシ樹脂(樹脂 2)を 6.0 重量部と、2-エチルイミダゾールを 3 重量部とを、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 1.5 0 重量部に溶解させた。得られた溶液を、実施例 1 と同様にして、SUS 基板に塗布した後加熱し、透明な硬化膜を調製した。得られた硬化膜の特性は実施例 1 と同様に、JIS C 6481 に準拠して、絶縁抵抗、誘電率、誘電正接および DMA 法によりガラス転移温度をそれぞれ測定した。得られた結果を表 2 に示す。

【0082】

【実施例 11】合成例 1 で得られた共重合体 A-1 を 7

(0重量部と、m-クレゾールとp-クレゾールを重量比で6:4に混合しホルマリンを加え、ショウ酸触媒を用いて常法により縮合して得たクレゾールノボラック樹脂(重量平均分子量6,000)(「F2」と略記する)を30重量部と、ジシクロベンタジエンーフェノール縮合物のエポキシ樹脂(樹脂2)60重量部と、2-エチルイミダゾールを3重量部とを、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート150重量部に対して溶解させた。得られた溶液を、実施例1と同様にして、SUS基板に塗布した後加熱し、透明な硬化膜を調製した。得られた硬化膜の特性は実施例1と同様に、JIS C 6481に準拠して、絶縁抵抗、誘電率、誘電正接およびDMA法によりガラス転移温度をそれぞれ測定した。得られた結果を表2に示す。

【0083】

【実施例12】合成例3で得られた共重合体A-3を80重量部と、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン(F1)を20重量部と、ジシクロベンタジエンーフェノール縮合物のエポキシ樹脂(樹脂2)を60重量部と、カルボン酸変性架橋アクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴム粒子(JSR(株)製、XER-91)10重量部と、2-エチルイミダゾールを

3重量部とを、メチルアミルケトン150重量部に溶解させた。得られた溶液を、実施例1と同様にして、SUS基板に塗布した後加熱し、透明な硬化膜を調製した。得られた硬化膜の特性は実施例1と同様に、JIS C 6481に準拠して、絶縁抵抗、誘電率、誘電正接およびDMA法によりガラス転移温度をそれぞれ測定した。得られた結果を表2に示す。

【0084】

【比較例1】ジシクロベンタジエンーフェノール縮合物(日本化薬(株)製、XL-225)100重量部と、o-クレゾールノボラック樹脂型エポキシ樹脂(樹脂1)60重量部と、2-エチルイミダゾール5重量部とを、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート150重量部に溶解させた。得られた溶液を、実施例1と同様にして、SUS基板に塗布した後加熱し、透明な硬化膜を調製した。得られた硬化膜の特性は実施例1と同様に、JIS C 6481に準拠して、絶縁抵抗、誘電率、誘電正接およびDMA法によりガラス転移温度をそれぞれ測定した。得られた結果を表2に示す。

【0085】

【表1】

表1

| | 組成 | | | | | | | | | |
|-------|-------|-----|--------|-----|-----|------|------|----|----------|-----|
| | 共重合体等 | | エポキシ樹脂 | | IMZ | | 有機溶剤 | | フェノール化合物 | |
| | 種類 | 重量部 | 種類 | 重量部 | 重量部 | 種類 | 重量部 | 種類 | 重量部 | 重量部 |
| 実施例1 | A-1 | 100 | 樹脂1 | 40 | 5 | PGME | 150 | - | - | - |
| 実施例2 | A-1 | 100 | 樹脂2 | 50 | 5 | PGME | 150 | - | - | - |
| 実施例3 | A-2 | 100 | 樹脂1 | 50 | 5 | PGME | 150 | - | - | - |
| 実施例4 | A-3 | 100 | 樹脂1 | 45 | 5 | PGME | 150 | - | - | - |
| 実施例5 | A-4 | 100 | 樹脂1 | 46 | 5 | PGME | 150 | - | - | - |
| 実施例6 | A-5 | 100 | 樹脂1 | 45 | 5 | PGME | 150 | - | - | - |
| 実施例7 | A-2 | 100 | 樹脂2 | 60 | 5 | PGME | 150 | - | - | - |
| 実施例8 | A-3 | 100 | 樹脂2 | 50 | 5 | PGME | 150 | - | - | - |
| 実施例9 | A-4 | 100 | 樹脂2 | 50 | 5 | PGME | 150 | - | - | - |
| 実施例10 | A-3 | 80 | 樹脂2 | 60 | 3 | PGME | 150 | F1 | 20 | - |
| 実施例11 | A-1 | 70 | 樹脂2 | 60 | 3 | PGME | 150 | F2 | 30 | - |
| 実施例12 | A-3 | 80 | 樹脂2 | 60 | 3 | MAK | 150 | F1 | 20 | 10 |
| 比較例1 | DCPP | 100 | 樹脂1 | 60 | 5 | PGME | 150 | - | - | - |

DCPP:ジシクロベンタジエンーフェノール縮合物(日本化薬(株)製、XL-225)

樹脂1:o-クレゾールノボラック樹脂型エポキシ樹脂(日本化薬(株)製、EOCN-1043)

樹脂2:ジシクロベンタジエンーフェノール縮合物のエポキシ樹脂(日本化薬(株)製、XD-100L)

IMZ:2-エチルイミダゾール

PGME:プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

MAK:メチルアミルケトン

F1:1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン

F2:m-クレゾールとp-クレゾールを重量比で6:4に混合しホルマリンを加え、ショウ酸触媒を用いて縮合して得たクレゾールノボラック樹脂

ゴム成分:カルボン酸変性架橋アクリロニトリル-ブタジエン共重合ゴム粒子(JSR製、XER-91)

【0086】

【表2】

表2

| | 硬化物の物性 | | | | |
|-------|----------------------|------|-------|---------------------|-------|
| | 抵抗率(Ω·cm) | 比誘電率 | 誘電正接 | T _g (°C) | 伸び(%) |
| 実施例1 | 4 × 10 ¹⁰ | 3.3 | 0.012 | 210 | 6.0 |
| 実施例2 | 6 × 10 ¹⁰ | 3.1 | 0.010 | 200 | 6.5 |
| 実施例3 | 3 × 10 ¹⁰ | 3.3 | 0.013 | 205 | 6.0 |
| 実施例4 | 6 × 10 ¹⁰ | 3.1 | 0.008 | 215 | 6.0 |
| 実施例5 | 6 × 10 ¹⁰ | 3.2 | 0.009 | 210 | 6.5 |
| 実施例6 | 5 × 10 ¹⁰ | 3.2 | 0.010 | 195 | 7.5 |
| 実施例7 | 7 × 10 ¹⁰ | 3.1 | 0.010 | 200 | 7.0 |
| 実施例8 | 9 × 10 ¹⁰ | 2.9 | 0.006 | 210 | 6.5 |
| 実施例9 | 8 × 10 ¹⁰ | 3.0 | 0.007 | 205 | 7.0 |
| 実施例10 | 4 × 10 ¹⁰ | 3.3 | 0.009 | 210 | 7.0 |
| 実施例11 | 5 × 10 ¹⁰ | 3.3 | 0.013 | 215 | 6.0 |
| 実施例12 | 8 × 10 ¹⁰ | 3.3 | 0.012 | 200 | 13.0 |
| 比較例1 | 2 × 10 ¹⁰ | 3.5 | 0.020 | 170 | 6.0 |

フロントページの続き

(72)発明者 岩永伸一郎

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ
エスアール株式会社内

F ターム(参考) 4J002 AC033 AC073 AC103 AC113
 BA00W BC02W BC11W BC12W
 BC13W BG03W CC034 CD01X
 CD04X CD05X CD06X EC037
 EC047 ED057 EE037 EQ026
 ER016 ER026 EU116 EW016
 EY016 GF00 GQ01 GQ05
 4J100 AB07Q AG04R AL03R AL04R
 AL05R AL10R AM15R AR09P
 BA03Q BA29R BC26R CA04
 CA05 JA43
 5E346 AA12 AA15 BB01 CC09 CC31
 DD01 GG02 GG19 HH11 HH18

